

Rec'd PCT/

09 MAY 2005

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-074664

(43)Date of publication of application : 26.03.1993

(51)Int.Cl.

H01G 9/04

H01G 9/04

(21)Application number : 03-262923

(71)Applicant : ELNA CO LTD

(22)Date of filing : 13.09.1991

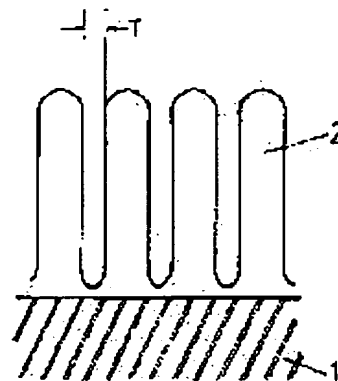
(72)Inventor : ADACHI KAZUYUKI  
MOCHIZUKI MITSURU  
KAZUHARA MANABU

## (54) ELECTROLYTIC CAPACITOR AND MANUFACTURE OF ELECTRODE FOIL FOR THE SAME CAPACITOR

## (57)Abstract:

**PURPOSE:** To obtain an excellent electrode foil having a small change in electrostatic capacity and to obtain an electrolytic capacitor having stable reliability for a long period by forming a titanium thin film or a titanium nitride thin film on an aluminum foil base material, surface-treating it with inorganic acid, and then heat-treating it at a predetermined temperature.

**CONSTITUTION:** A titanium thin film or a titanium nitride thin film is formed on an aluminum foil base material 1, the surface is treated with inorganic acid, and then heat-treated at a predetermined temperature. In this case, it is desirable to form a titanium thin film or a titanium nitride thin film in which an interval T of adjacent columns 2 is 50Å or more on the material 1. An electrode foil can be used as an anode foil, but it is desirable to be used as a cathode foil. For example, a titanium deposited film is formed 0.1 μm thick on a smooth aluminum base material 1 having a thickness of 22 μm. It is dipped in aqueous phosphoric acid solution of 10.9wt.% at 40°C for 2min, washed, and heat-treated at 420°C in the atmosphere for 1min.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

BEST AVAILABLE COPY

- [Patent number]
- [Date of registration]
- [Number of appeal against examiner's decision of rejection]
- [Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
- [Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-74664

(43)公開日 平成5年(1993)3月26日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 G 9/04	3 4 6	7924-5E		
	3 0 1	7924-5E		

審査請求 未請求 請求項の数4(全 4 頁)

(21)出願番号 特願平3-262923

(22)出願日 平成3年(1991)9月13日

(71)出願人 000103220

エルナー株式会社

神奈川県藤沢市辻堂新町2丁目2番1号

(72)発明者 安達 和幸

神奈川県藤沢市辻堂新町2丁目2番1号

エルナー株式会社内

(72)発明者 望月 克

神奈川県藤沢市辻堂新町2丁目2番1号

エルナー株式会社内

(72)発明者 数原 学

神奈川県藤沢市辻堂新町2丁目2番1号

エルナー株式会社内

(54)【発明の名称】 電解コンデンサおよび電解コンデンサ用電極箔の製造方法

(57)【要約】

【目的】チタン蒸着箔の静電容量の低下を防止する。

【構成】チタン蒸着箔を無機酸にて表面処理し、しかる後に熱処理を行なう。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】アルミニウム箔基材上にチタン薄膜および／または窒化チタン薄膜を形成し、無機酸にて表面を処理し、しかる後に所定の温度で熱処理を行なうことを特徴とした電解コンデンサ用電極箔の製造方法。

【請求項2】アルミニウム箔基材上に相隣なるカラムの間隔が50オングストローム以上のチタン薄膜および／または窒化チタン薄膜を形成することを特徴とする請求項1に記載の電解コンデンサ用電極箔の製造方法。

【請求項3】基材に実質上平滑なアルミニウム箔を使用したことを特徴とする請求項1または請求項2に記載の電解コンデンサ用電極箔の製造方法。

【請求項4】陽極箔と陰極箔をセパレータを介させてコンデンサ素子とし、同コンデンサ素子に駆動用電解液を含浸した電解コンデンサにおいて、アルミニウム箔基材上にチタン薄膜および／または窒化チタン薄膜を形成し、無機酸にて表面を処理し、所定の温度で熱処理を行なった電極箔をコンデンサ素子の陰極箔として使用したことを特徴とする電解コンデンサ。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、基材表面に蒸着皮膜を形成した電解コンデンサ用電極箔の製造方法および同電極箔を使用した電解コンデンサに関するものである。

【0002】

【従来の技術】アルミニウムなどの弁作用金属の陽極箔と陰極箔をセパレータを介させて巻回してコンデンサ素子とした電解コンデンサは、一般にコンデンサ素子に駆動用電解液を含浸し、アルミニウムなどの金属製ケースや合成樹脂製のケースにコンデンサ素子を収納し、密閉した構造を有する。

【0003】このような電解コンデンサの駆動用電解液としては従来、エチレングリコールやγ-ブチロラクトンなどの極性有機溶媒の単体あるいはその混合物を主溶媒とし、これにカルボン酸またはその塩を溶質とし、また必要により糖類、水分、リン酸などを添加剤として溶解した電解液が一般に使用されている。

【0004】また、電解コンデンサの静電容量を高めるために、電極材料の基材であるアルミニウム箔の表面積を化学的あるいは電気化学的にエッチングにより拡大することが行なわれているが、エッチングが過度になるとアルミニウム箔表面の溶解が同時に進行して却って表面率の増大を妨げることなどの理由から、エッチング技術による電極材料の静電容量の増大化には限界があった。このような問題点を解決するために、弁作用金属であるアルミニウム箔を基材とし該基材表面を粗面化した後に、この基材表面に蒸着法により蒸着皮膜を形成した電極材料を陰極として使用することも特開昭61-180420号、特開昭61-214420号、特開昭62-58609号、特開昭62-15813号、特開昭6

(2)

特開平5-74664

2

4-33918号、特開昭63-100711号、特開平1-304720号公報などにより知られている。

【0005】予め基材表面に物理的、化学的または電気化学的に微細な凹凸を形成すると、蒸着箔の静電容量を増加させる効果が認められる場合があるが、このような加工は基材の強度、伸度を著しく損ない、また凹凸加工工程を必要とするのでコスト面で不利な選択を強いられていた。

【0006】また、蒸着方法について種々の提案が特開昭56-29669号、特開昭64-33915号、特開昭64-33918号公報などにより知られている。即ち、蒸着角度を付けたり、基材を冷却しつつ蒸着することによりチタンを柱状に形成させ、静電容量の発現を達成することが知られている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】ところで、蒸着後のチタン皮膜は不安定であり、例えば大気中では箔の静電容量の低下を招いたり、コンデンサ製品の静電容量の経時変化が大きめという問題点があった。このような問題点を解決するために蒸着皮膜を形成した後に、所定の温度で熱処理を行なうことも特開平2-17623号公報により知られているが未だ不充分であった。

【0008】

【課題を解決するための手段】このような課題を解決するために、本発明者らは種々の実験および検討を行なった結果、アルミニウム箔基材上にチタン薄膜および／または窒化チタン薄膜を蒸着して形成した後に、これを無機酸にて表面処理し、所定の温度で熱処理を行なうと、静電容量の変化が少ない良好な電解コンデンサ用電極箔を得ることができるとを見出した。無機酸はリン酸、硝酸、塩酸、硫酸、ホウ酸またはそれらの混合水溶液が例示される。無機酸による表面処理としては、無機酸の水溶液中にチタン蒸着箔を浸漬して処理するのが好ましい。また、熱処理は大気中または不活性ガスの雰囲気中の常圧下または減圧下において、加熱して処理するのが好ましい。加熱温度としては300～500℃の範囲が好ましい。加熱時間は30秒ないし10時間が好ましい。加熱温度が高い場合は、酸素分圧を下げたり、時間を短くして過度の反応を抑えるのが好ましい。実質的に平滑なアルミニウム箔の基材にチタンを柱状に蒸着により形成させる場合、即ち、図1にチタン蒸着箔皮膜構造の模式図を示すが、アルミニウム基材1上に形成されたチタンの柱状物（以下、カラムという）2と他のカラム2の間隔Tが密であると、相隣なるカラム2、2間に上述した駆動用電解液が充分に含浸されずに静電容量の発現性が低下してしまうという問題点がある。つまり、相隣なるカラムの間隔（間隙）が50オングストローム未満であると、駆動用電解液の含浸性が悪く、静電容量の発現性が乏しい。しかしながら、相隣なるカラムの間隔（間隙）が50オングストローム以上であると、駆動

(3)

特開平5-74664

3

用電解液の含浸性が改善され、静電容量の発現性が良好になる。特に、50～5000オングストロームの範囲が非常に良好である。

【0009】本発明において、基材としてはアルミニウム箔が好適に使用され、上述のような微細な凹凸が形成されたアルミニウム箔基材であっても、また実質上平滑なアルミニウム箔基材であってもよい。平滑なアルミニウム箔を基材に用いることは、引張強度や強度を損わずに基材の厚さを薄くすることが可能であり、またコスト的にも粗面化する工程が不要なために有利である。このような基材はコンデンサ素子の陽極箔としても使用できるが、陰極箔として使用するのがむしろ好ましい。

【0010】一方、本発明に用いられるコンデンサ素子の陰極箔としては、5～60μmの厚さの実質上平滑なアルミニウム箔が基材として使用されるが、特に10～40μmのものが好適に使用される。アルミニウム基材へのチタンの付着形成法としては真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、CVD法などを例示することができる。また、真空中または酸素ガス、窒素やアルゴンなどの不活性ガスなどの雰囲気中で50～3000オングストロームの厚さに付着形成するのが好ましい。特に窒素ガス中で蒸着条件を適宜と適化チタン蒸着膜を形成させることができる。該適化チタン蒸着膜には $TiNx$  ( $0 < x \leq 4/3$ ) で表わされる部分的に適化されたチタン薄膜も含まれる。また、該適化チタン蒸着膜には適化チタンと酸化チタンの混合膜も含まれる。

【0011】本発明において使用される駆動用電解液の有機極性溶媒としては、電解コンデンサに通常使用される有機極性溶媒であればいずれも使用できる。

【0012】好ましい溶媒としては、アミド類、ラクトン類、グリコール類、硫黄化合物類、ケトン類、エーテル類または炭酸塩類が使用できる。好ましい具体例としては、炭酸プロピレン、N、N-ジメチルホルムアミド、N-メチルホルムアミド、γ-ブチロラクトン、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、エチレンシアノヒドリン、エチレングリコール、エチレングリコールモノまたはジアルキルエーテル、3-アルキル-1,3-オキサゾリジン-2-オンなどが使用できる。特に好ましくは、ラクトン類、エチレングリコール類などが用いられる。

【0013】本発明において使用される駆動用電解液の溶質としては、電解コンデンサに通常使用される溶質であればいずれも使用できる。

【0014】好ましい溶質としては、ホウ酸やリン酸などの無機酸またはその塩、ケイタングステン酸などのヘテロポリ酸またはその塩、フェノール性水酸基を有する有機酸またはその塩、スルホン酸基を有する有機酸またはその塩、ギ酸やドデシル酸に代表される鎖式モノカルボン酸またはその塩、安息香酸やサリチル酸に代表され

4

る芳香族モノカルボン酸またはその塩、アジピン酸やセバシン酸に代表される鎖式ジカルボン酸またはその塩、マレイン酸やシトラコン酸などの不飽和ジカルボン酸またはその塩、フタル酸やニトロフタル酸やテトラヒドロフタル酸からなる環式ジカルボン酸またはその塩、クエン酸に代表されるトリカルボン酸またはその塩を例示することができる。特に好ましくは、芳香族カルボン酸または不飽和ジカルボン酸の4級アルキルアンモニウム塩、芳香族カルボン酸のアンモニウム塩が採用される。

【0015】また、塩としてはアンモニウム塩、第1～第3級アミン塩、第4級アンモニウム塩を例示することができる。また、伝導度を高めるために水分を添加するが、コンデンサ特性の経時変化を抑止するためには15%以下、好ましくは8%以下、特に好ましくは5%以下が採用される。

【0016】

【実施例】

【0017】＜実施例1＞厚さ22μmの平滑なアルミニウム基材にチタン蒸着皮膜を0.1μmの厚さに形成した。これを40℃、10.9wt%のリン酸水溶液に2分間浸漬を行ない、水洗し、420℃の大気雰囲気中で1分間熱処理した。この基材の静電容量を測定したところ90μF/cm<sup>2</sup>であった。さらに、この基材を、水分1wt%、γ-ブチロラクトン74wt%、o-フタル酸テトラエチルアンモニウム25wt%からなる、110℃の電解液中に浸漬し、240hr放置後の静電容量を測定したところ77μF/cm<sup>2</sup>で、容量変化率は-14%であった。

【0018】＜実施例2＞厚さ22μmの平滑なアルミニウム基材にチタン蒸着皮膜を0.1μmの厚さに形成した。これを40℃、10.9wt%のリン酸水溶液に2分間浸漬を行ない、水洗し、380℃の窒素雰囲気中で2分間熱処理した。この基材の静電容量を測定したところ95μF/cm<sup>2</sup>であった。さらに、この基材を、水分1wt%、γ-ブチロラクトン74wt%、o-フタル酸テトラエチルアンモニウム25wt%からなる、110℃の電解液中に浸漬し、240hr放置後の静電容量を測定したところ80μF/cm<sup>2</sup>で、容量変化率は-16%であった。

【0019】＜実施例3＞厚さ22μmの平滑なアルミニウム基材にチタン蒸着皮膜を0.1μmの厚さに形成した。これを40℃、8.8wt%の硝酸水溶液に2分間浸漬を行ない、水洗し、420℃の空気雰囲気中で1分間熱処理した。この基材の静電容量を測定したところ80μF/cm<sup>2</sup>であった。さらに、この基材を、水分1wt%、γ-ブチロラクトン74wt%、o-フタル酸テトラエチルアンモニウム25wt%からなる、110℃の電解液中に浸漬し、240hr放置後の静電容量を測定したところ72μF/cm<sup>2</sup>で、容量変化率は-

(4)

特開平5-74664

5

10%であった。

【0020】＜実施例4＞厚さ22 $\mu$ mの平滑なアルミニウム箔に相隣なるカラムの間隔が100オングストロームであるチタン蒸着皮膜を0.1 $\mu$ mの厚さに形成した。これを40℃、10.9wt%のリン酸水溶液に2分間浸漬し、水洗した後に380℃の窒素気流中で2時間熱処理して除極箔とした。陽極酸化皮膜の形成された90 $\mu$ mのアルミニウム陽極箔と、該除極箔をセパレータを介して巻回してコンデンサ素子を作成し、このコンデンサ素子に、水分1wt%、 $\gamma$ -ブチロラクトン74wt%、 $\alpha$ -ナフチル酸テトラエチルアンモニウム25wt%からなる駆動用電解液を含浸させ、外装ケースに組み込んで定格25V3300 $\mu$ Fの電解コンデンサを製作した。このコンデンサの静電容量は3310 $\mu$ Fであった。

【0021】＜比較例1＞厚さ22 $\mu$ mの平滑なアルミニウム基材にチタン蒸着皮膜を0.1 $\mu$ mの厚さに形成した。これを420℃の大気中雰囲気中で1分間熱処理した。この基材の静電容量を測定したところ73 $\mu$ F/cm<sup>2</sup>であった。さらに、この基材を、水分1wt%、 $\gamma$ -ブチロラクトン74wt%、 $\alpha$ -ナフチル酸テトラエチルアンモニウム25wt%からなる、110℃の電解液中に浸漬し、240hr放置後の静電容量を測定したところ62 $\mu$ F/cm<sup>2</sup>で、容量変化率は-15%であった。

【0021】＜比較例2＞厚さ22 $\mu$ mの平滑なアルミニウム基材にチタン蒸着皮膜を0.1 $\mu$ mの厚さに形成した。この基材の静電容量を測定したところ86 $\mu$ F/cm<sup>2</sup>であった。さらに、この基材を、水分1wt%、 $\gamma$ -ブチロラクトン74wt%、 $\alpha$ -ナフチル酸テトラエチルアンモニウム25wt%からなる、110℃の電解\*

6

\*液中に浸漬し、240hr放置後の静電容量を測定したところ61 $\mu$ F/cm<sup>2</sup>で、容量変化率は-29%であった。

【0022】＜比較例3＞厚さ22 $\mu$ mの平滑なアルミニウム基材にチタン蒸着皮膜を0.1 $\mu$ mの厚さに形成した。これを40℃、8.8wt%の硝酸水溶液に2分間浸漬を行ない、水洗して静電容量を測定したところ108 $\mu$ F/cm<sup>2</sup>であった。さらに、この基材を、水分1wt%、 $\gamma$ -ブチロラクトン74wt%、 $\alpha$ -ナフチル酸テトラエチルアンモニウム25wt%からなる、110℃の電解液中に浸漬し、240hr放置後の静電容量を測定したところ63 $\mu$ F/cm<sup>2</sup>で、容量変化率は-42%であった。

【0023】

【発明の効果】比較例2のように蒸着したままのチタン蒸着箔はその静電容量変化率が-29%と非常に大きい。また、比較例1のように熱処理のみでは初期静電容量は73 $\mu$ F/cm<sup>2</sup>と低い。比較例3のように酸による表面処理のみでは静電容量変化率が-42%となり、比較例2より悪くなってしまう。これに対して、無機酸にて表面処理し、かつその後に熱処理した、本発明に係るチタン蒸着箔はその静電容量変化率を-10%台に抑えることができ、かつ初期容量を発現できる。よって、本発明に係るチタン蒸着箔を使用した電解コンデンサは長期間にわたって安定な信頼性を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】チタン蒸着箔皮膜構造の模式図。

【符号の説明】

1 アルミニウム基材

2 カラム

【図1】

